

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 223 223
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 86115915.0

(51) Int. Cl. 4: D21D 3/00

(22) Anmeldetag: 17.11.86

(30) Priorität: 21.11.85 DE 3541163

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.05.87 Patentblatt 87/22

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Lorz, Rudolf
Dr.-Gross-Ring 17
D-6715 Lambsheim(DE)
Erfinder: Linhart, Friedrich, Dr.
Richard-Kuhn-Strasse 37
D-6900 Heidelberg(DE)
Erfinder: Auhorn, Werner
Albrecht-Dürer-Ring 34a
D-6710 Frankenthal(DE)
Erfinder: Matz, Manfred
Brüsseler Ring 51
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Papier und Karton.

(57) Verfahren zur Herstellung von Papier und Karton durch Entwässern eines Papierstoffs, wobei man von einer Stoffkonzentration von 2,5 bis 5 Gew.% ausgeht, und jeweils bezogen auf trockenen Papierstoff, a) 0,1 bis 2 Gew.% eines aktivierten Bentonits zusetzt, danach die Papierstoffkonzentration durch Verdünnen mit Wasser auf 0,3 bis 2 Gew.% einstellt, dann b) 0,01 bis 0,1 Gew.% eines kationischen Polyelektrolyten mit einer Ladungsdichte von mindestens 4 mVal/g Polyelektrolyt zufügt, darin verteilt und nach einer Durchmischung c) 0,003 bis 0,3 Gew.% eines hochmolekularen Polymerisats auf Basis von Acrylamid oder Methacrylamid zudosiert, mit dem Papierstoff mischt und die so erhaltene Pulpe auf einem Sieb entwässert. Man erhält ein Papier, das sich vor allem durch eine gute Bedruckbarkeit nach dem Offset-Druckverfahren auszeichnet.

EP 0 223 223 A1

Xerox Copy Centre

BEST AVAILABLE COPY

Verfahren zur Herstellung von Papler und Karton

Aus der DE-OS 2 262 906 ist bekannt, daß man bei der Herstellung von Papier und Karton Mischungen aus Bentonit und Polyamidoaminen, Polyetheraminen oder Polyethylenimininen als Entwässerungshilfsmittel von Störstoffe enthaltenden Pulpen bei der Herstellung von Papier und Karton verwenden kann. Die mit diesem Hilfsstoffsystem erreichbaren Papiermaschinengeschwindigkeiten sind jedoch noch verbesserungsbedürftig. Außerdem erhält man nach diesem Verfahren Papierqualitäten, deren Bedruckbarkeit nicht zufriedenstellend ist.

Aus der US-PS 3 052 595 ist ein Verfahren zur Herstellung von insbesondere Füllstoffe enthaltenden Papieren bekannt, bei dem man den Papierstoff in Gegenwart von Bentonit und Polyacrylamiden entwässert. Dadurch wird zwar eine erhöhte Füllstoffretention im Papier erreicht, jedoch bewirken selbst die geringen Polyacrylamidmengen eine zu starke Flockung im Papierstoff, so daß es zu Ungleichmäßigkeiten im Papier und an der Oberfläche des Papiers kommt. Diese Papiere sind schlecht bedruckbar.

Aus der EP-PS 17 353 ist ein Verfahren zur Herstellung von Papier oder Karton aus einer wäßrigen Suspension von Cellulosefasern bekannt, bei dem man eine praktisch füllstoff-freie Stoffsuspension unter Verwendung einer Mischung aus wasserlöslichen, hochmolekularen, im wesentlichen nichtionischen Polymerisaten und eines Bentonit-artigen Tons unter Blattbildung entwässert. Als Polymerisate kommen im wesentlichen Polyacrylamide in Betracht. Auch in einem praktisch füllstoff-freien System bewirken die Polyacrylamide bereits im Papierstoff eine starke Flockung, die die Qualität der Papiere beeinträchtigt. Die Formation und Oberflächenbeschaffenheit der so hergestellten Papiere genügt nicht den Anforderungen, die an die Bedruckbarkeit der Papiere gestellt werden. Beim Bedrucken solcher Papiere nach dem Offset-Verfahren werden aus der Papieroberfläche Fasern und Feinstoffe abgelöst.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Papier und Karton zur Verfügung zu stellen, gemäß dem man Papiere mit guter Formation und Oberflächenbeschaffenheit herstellen kann und die gut bedruckbar sind.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Papier und Karton durch Entwässern eines Papierstoffs, der Bentonit und Polyelektrolyte enthält, auf einem Sieb, wenn man zu einer wäßrigen Pulpe, deren Stoffkonzentration 2,5 bis 5 Gew.% beträgt, jeweils bezogen auf trockenen Papierstoff,

a) 0,1 bis 2 Gew.% eines aktivierten Bentonits zusetzt, danach die Papierstoffkonzentration durch Verdünnen mit Wasser auf 0,3 bis 2 Gew.% einstellt,

b) 0,001 bis 0,1 Gew.% eines kationischen Polyelektrolyten mit einer Ladungsdichte von mindestens 4 mVal/g Polyelektrolyt zufügt, darin verteilt und nach der Durchmischung

c) 0,003 bis 0,03 Gew.% eines hochmolekularen Polymerisats auf Basis von Acrylamid oder Methacrylamid zudosiert, mit dem Papierstoff mischt und die so erhaltene Pulpe auf einem Sieb entwässert.

Nach diesen Verfahren können sämtliche Papierqualitäten hergestellt werden, z.B. Papiere für den Zeitungsdruck (Hochdruck/Offset-Druck), sogenannte mittelfeine Schreib- und Druckpapiere, Naturtiefdruckpapiere und auch leichtgewichtige Streichrohpapiere. Zur Herstellung solcher Papiere verwendet man als Hauptrohstoffkomponente Holzschliff, thermomechanischen Stoff (TMP), chemo-thermomechanischen Stoff (CTMP), Druckschliff (PGW), sowie Sulfit- und Sulfatzellstoff, die jeweils kurz- bzw. langfaserig sein können. Als Rohstoffe für die Herstellung der Pulpe kommt auch Zellstoff und Holzstoff in Betracht, der in den sogenannten integrierten Fabriken in mehr oder weniger feuchter Form direkt ohne vorherige Eindickung bzw. Trocknung weiter zu Papier verarbeitet wird und aufgrund der nicht vollständig entfernten Verunreinigungen vom Aufschluß her noch Stoffe enthält, die den üblichen Papierherstellprozeß stark stören. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können sowohl füllstoff-freie als auch füllstoff-haltige Papiere hergestellt werden. Der Füllstoffgehalt im Papier kann bis maximal 30 Gew.% betragen und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 5 bis 25 Gew.% Füllstoff. Geeignete Füllstoffe sind beispielsweise Clay, Kaolin, Kreide, Talkum, Titandioxid, Kalziumsulfat, Bariumsulfat, Aluminiumoxid, Sätinweiß oder Mischungen der genannten Füllstoffe. Sofern füllstoff-enthaltende Papiere hergestellt werden, stellt man zunächst eine wäßrige Anschlammung von Faserstoff und Füllstoff her. Die Stoffkonzentration der wäßrigen Pulpe beträgt zunächst 2,5 bis 5 Gew.% und umfaßt sowohl den Gehalt an Faserstoffen, Feinstoffen und Füllstoffen. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren gibt man zu einer Pulpe, deren Stoffkonzentration in dem Bereich von 2,5 bis 5 Gew.% beträgt, im Verfahrenabschnitt a) 0,1 bis 2 Gew.%, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Gew.% eines aktivierten Bentonits. Danach wird erst die Papierstoffkonzentration durch Verdünnen mit Wasser auf einen Wert von 0,3 bis 2 Gew.% eingestellt.

Unter Bentonit werden allgemein Schichtsilikate verstanden, die in Wasser quellbar sind. Es handelt sich hierbei in erster Linie um das Tonmineral Montmorillonit sowie ähnliche Tonminerale, z.B. Nontronit, Hectorit, Saponit, Volkonskoit, Sauconit, Beidellit, Allevardit, Illit, Halloysit, Attapulgit und Sepiolit. Das Schichtsilikat muß dabei in Wasser quellbar sein und durch diese Quellung im Extremfall in seine Elementarschichten zerfallen können. Sollte diese Eigenschaft nicht von Natur aus gegeben sein, so muß das Schichtsilikat vor der Anwendung aktiviert werden, d.h. in seine mit Wasser quellbare Natrium-, Kalium-, Ammonium- oder Hydroxoniumform überführt worden sein. Eine derartige Aktivierung der Bentonite wird erreicht, indem man die Schichtsilikate mit den entsprechenden Basen oder Soda bzw. Pottasche behandelt. Vorzugsweise wird für die erfindungsgemäße Anwendung ein Natriumbentonit verwendet.

Der aktivierte Bentonit wird der wäßrigen Pulpe, bezogen auf trockenen Papierstoff, in einer Menge von 0,1 bis 2, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Gew.% zugesetzt. Die Zugabe des Bentonits kann entweder in fester Form oder bevorzugt in Form einer wäßrigen Aufschlämmung erfolgen.

Der Pulpe, die einen aktivierten Bentonit in den oben angegebenen Mengen enthält, werden dann 0,01 bis 0,1, vorzugsweise 0,03 bis 0,06 Gew.%, bezogen auf trockenen Papierstoff, eines kationischen Polyelektrolyten zugesetzt, der bei pH 4,5 eine Ladungsdichte von mindestens 4 mVal/g Polyelektrolyt besitzt. Die Ladungsdichte wird bestimmt nach D. Horn, Polyethylenimine/Physicochemical Properties and Application (IUPAC) Polymeric Amines and Ammonium Salts, Pergamon Press Oxford and New York, 1980, Seite 333 bis 355.

Die kationischen Polyelektrolyte der Komponente b) haben eine hohe Ladungsdichte. Es handelt sich bei diesen Verbindungen beispielsweise um folgende Polymerisate: Polyethylenimine, Polyamine mit einem Molekulargewicht von mehr als 50 000, Polyamidoamine, die durch Aufpfropfen von Ethylenimin modifiziert sind, Polyamidoamine, Polyetheramine, Polyvinylamine, modifizierte Polyvinylamine, Polyalkylamine, Polyvinylimidazole, Polyvinylpyridine, Polyvinylimidazoline, Polyvinyltetrahydropyridine, Polydialkylaminoalkylvinylether, Polydialkylaminoalkyl(meth)acrylate, Polydialkylaminoalkyl(meth)acrylamide in protonierter oder quaternisierter Form. Weitere geeignete Verbindungen dieses Typs sind Polydiallyldialkylammoniumhalogenide, insbesondere Polydiallyldimethylammoniumchlorid. Die Polyelektrolyte sind in Wasser löslich und werden in Form der wäßrigen Lösungen eingesetzt.

Polyethylenimine werden beispielsweise durch Polymerisieren von Ethylenimin in wäßriger Lösung unter Einwirkung von sauren Katalysatoren nach bekannten Verfahren hergestellt. Modifizierte Polyethylenimine erhält man, indem man Polyethylenimine in einem Maße vernetzt, daß die entstehenden Polymerisate noch wasserlöslich sind. Als Vernetzer eignen sich beispielsweise Epichlorhydrin, Dichlorethan oder Xylylendichlorid.

Wasserlösliche, Ethylenimin einkondensiert enthaltende Kondensationsprodukte werden beispielsweise dadurch hergestellt, daß man zunächst 1 Mol einer Dicarbonsäure mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen mit 1 bis 2 Mol eines Polyalkylenpolyamins, das 3 bis 10 basische Stickstoffatome im Molekül aufweist, zu Polyamidoaminen kondensiert, dann Ethylenimin auf die Kondensationsprodukte aufpfropft und die Ethylenimin modifizierten Polyamidoamine mit einem Vernetzer umsetzt, so daß wasserlösliche Kondensationsprodukte erhalten werden. Als Vernetzer eignen sich beispielsweise Epichlorhydrin, vgl. DE-PS 18 02 435 und Polyalkylenoxide mit 8 bis 100 Alkylenoxideinheiten, die an den endständigen OH-Gruppen mit mindestens äquivalenten Mengen Epichlorhydrin umgesetzt worden sind, vgl. DE-PS 24 34 816. Außerdem eignen sich als Komponente b) die Kondensationsprodukte, die aus der DE-AS 17 71 814 bekannt sind, bei denen es sich um Vernetzungsprodukte von Polyamidoaminen mit bifunktionellen Vernetzern handelt. Kationische Polyelektrolyte mit einer hohen Ladungsdichte erhält man auch durch Kondensation von Di- und Polyaminen, wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin und den höheren Homologen mit Vernetzern, wie Dichlorethan, Epichlorhydrin, und den Umsetzungsprodukten aus Polyethylenglykolen und Epichlorhydrin im Molverhältnis 1: mindestens 2 oder durch Umsetzung von primären und sekundären Aminen, wie Methylamin oder Dimethylamin mit Epichlorhydrin, Dichlorethan, Dichlorpropan oder Dichlorbutan. Polyvinylamine werden hergestellt, indem man N-Vinylformamid polymerisiert und die erhaltenen Polymerisate durch Einwirkung von Säuren oder Basen hydrolysiert, wobei die Formylgruppen aus dem Polymerisat abgespalten werden. Sehr wirksam sind auch diejenigen Polymerisate, die N-Vinylformamid- und Vinylamineinheiten einpolymerisiert enthalten. Solche Polymerisate werden durch partielle Hydrolyse von Polyvinylformamiden hergestellt. Die Polymerisate von Vinylheterocyclen werden erhalten, indem man die diesen Polymerisaten zugrundeliegenden Monomeren der Polymerisation unterwirft, z.B. polymerisiert man N-Vinylimidazol oder dessen Derivate, z.B. 2-Methyl-1-vinylimidazol oder 2-Benzyl-1-vinylimidazol, N-Vinylpyridin oder dessen Derivate sowie N-Vinylimidazoline, z.B. 2-Methyl-1-vinylimidazolin, 2-Phenyl-1-vinylimidazolin oder 2-Benzyl-1-vinylimidazolin. Die heterocyclischen kationischen Monomeren werden vorzugsweise in neutralisierter oder quaternisierter Form bei der Polymerisation eingesetzt. Außerdem eignen sich als kationische Polyelektrolyte b) Di-C₁-bis C₂-alkylamino-C₂-bis C₄-alkyl(meth)acrylate, Di-C₁-bis C₂-

alkylamino- C_2 -bis C_4 -alkyl(meth)acrylamide und Dialkylaminoalkylvinylether. Eine weitere Verbindungs-
 klasse, die zu der Komponente b) gehört, sind polymerisierte Diallyldi- C_1 - C_2 -alkylammoniumhalogenide,
 insbesondere Polydi-allyldimethylammonium chlorid. Außerdem eignen sich Polymerisate, die durch eine
 polymeranaloge Umsetzung von Polyacrylamid mit Formaldehyd und sekundären Aminen, z.B. Dimethyla-
 5 min erhältlich sind. Vorzugsweise verwendet man als Verbindungen der Komponente b) Polyethylenimin,
 wasserlösliche, Ethylenimin einkondensiert enthaltende vernetzte Kondensationsprodukte auf Basis von
 Polyamidoaminen, Polyvinylamine, Polydiallylammoniumchlorid und/oder zumindestens 10 Mol.% hydroly-
 sierte Poly-N-vinylformamide. Das Molekulargewicht der kationischen Polyelektrolyte der Komponente b)
 10 Art liegt in dem Bereich von 50 000 bis 3 000 000, vorzugsweise 200 000 bis 2 000 000. Polymerisate dieser
 Art sind bekannt und größtenteils im Handel erhältlich. Die Ladungsdichte der kationischen Polyelektrolyte
 liegt bei pH 4,5 vorzugsweise in dem Bereich von 5 bis 20 mVal/g Polyelektrolyt.

Nach einer Durchmischung der Komponente b) mit dem Papierstoff wird der Pulpe als Komponente c)
 ein hochmolekulares Polymerisat auf Basis von Acrylamid oder Methacrylamid zugesetzt. Auch dieses
 Polymerisat wird mit dem Papierstoff gemischt, der dann in üblicher Weise auf einem Sieb entwässert wird.
 15 Bezogen auf trockenen Papierstoff verwendet man 0,003 bis 0,03, vorzugsweise 0,005 bis 0,015 Gew.%
 eines hochmolekularen Polymerisats der Komponente c). Zu dieser Gruppe von Polymerisaten gehören die
 Homopolymerisate von Acrylamid und Methacrylamid sowie die Copolymerisate der beiden Monomeren mit
 anionischen oder kationischen Monomeren. Die Homo- und Copolymerisate haben ein mittleres Massenmo-
 lekulargewicht (bestimmt nach der Lichtstreuungsmethode) von 1 Million bis 20 Millionen. Anionisch
 20 modifizierte Polymerisate des Acrylamids bzw. Methacrylamids erhält man durch Copolymerisieren von
 Acrylamid oder Methacrylamid mit monoethylenisch ungesättigten C_2 -bis C_6 -Carbonsäuren, die gegebenen-
 falls teilweise oder vollständig neutralisiert sein können, oder durch teilweise Hydrolyse der Amidgruppen
 eines Acrylamid- oder Methacrylamidhomopolymerisats. Von den anionisch modifizierten Polyacrylamiden
 verwendet man hauptsächlich die Copolymerisate aus Acrylamid und Acrylsäure. Der Gehalt an einpolyme-
 25 risierter Acrylsäure im Copolymerisat kann dabei 5 bis 80 Gew.% betragen.

Für die kationische Modifizierung der (Meth)acrylamidpolymerisate verwendet man beispielsweise die
 C_1 -bis C_2 -Alkylamino- C_2 -bis C_4 -Alkyl(meth)acrylate, z.B. Diethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylacrylat,
 Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminobutylacrylat, Dimethylamino-
 neopentylacrylat sowie die entsprechenden Methacrylate, wobei diese Monomeren in Form des Salzes mit
 30 Salzsäure oder Schwefelsäure bzw. in quaternisierter Form, z.B. quaternisiert durch Umsetzung mit
 Methylchlorid, Dimethylsulfat oder Benzylchlorid der Copolymerisation unterworfen werden. Weitere
 geeignete kationische Monomere zur Modifizierung der (Meth)acrylamidpolymerisate sind Dialkylaminoalkyl -
 (meth)acrylamide, Dialkylaminoalkylvinylether, N-Vinylimidazole, N-Vinylpyridin und Diallyldimethylammo-
 niumchlorid. Als Komponente c) verwendet man für das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise Polyac-
 35 rylamid, Copolymerisate aus Acrylamid und Acrylsäure, Copolymerisate aus Acrylamid und Dimethylami-
 noethylacrylat, Copolymerisate aus Acrylamid und Diethylaminoethylacrylat, Copolymerisate aus Acrylamid
 und N-Vinylimidazolin, Copolymerisate aus Acrylamid und 2-Methyl-1-vinylimidazolin und Copolymerisate
 aus Acrylamid und 2-Phenyl-1-vinylimidazolin. Die kationischen Monomeren werden dabei in neutralisierter
 bzw. quaternisierter Form eingesetzt.

40 Sofern bei dem erfindungsgemäßen Verfahren chemisch ähnliche Verbindungen b) und c) eingesetzt
 werden, so unterscheiden sich die beiden Verbindungsklassen dann dadurch, daß die Verbindungen c) ein
 Molekulargewicht aufweisen, das um mindestens 1 Million höher ist als das Molekulargewicht der Verbin-
 dungen b). Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal der beiden Verbindungsklassen b) und c) liegt in der
 Ladungsdichte. Die Verbindungen c) haben -sofern sie kationisch modifiziert sind -eine Ladungsdichte von
 45 höchstens 3,5 mVal/g Polyelektrolyt (gemessen bei pH 4,5). Zur anionischen Modifizierung der Polyacryla-
 mide können außerdem Vinylsulfonsäure, Acrylamidpropansulfonsäuren und/oder deren Alkali-,
 Ammonium- bzw. Aminsalze eingesetzt werden.

Bei der Herstellung von Papier geht man zunächst von einer wäßrigen Pulpe aus, deren Stoffkonzentra-
 tion 2,5 bis 5 Gew.% beträgt. Hierzu gibt man den aktivierten Bentonit in den oben angegebenen
 50 Einsatzmengen. Der Bentonit wird vorzugsweise in Form einer 3-bis 6 %igen wäßrigen Dispersion
 zugegeben. Die Pulpe, die den Bentonit enthält, wird dann mit Wasser verdünnt. Hierfür verwendet man im
 Produktionsbetrieb vorzugsweise das Siebwasser. In die verdünnte Stoffsuspension wird dann, z.B. in die
 Leitung am Ausgang der Mischpumpe, mindestens eine Verbindung gemäß b) in der oben angegebenen
 Menge zugesetzt. Aufgrund der Strömungsverhältnisse in dem Leitungssystem kommt es zu einer ausrei-
 55 chenden Vermischung des kationischen Polymeren mit dem Papierstoff. Sobald die Komponenten ausrei-
 chend miteinander vermischt sind, kann das hochmolekulare Polymerisat der Komponente c) zugeführt
 werden. Die Zugabe der Verbindungen c) erfolgt in jedem Fall vor dem Stoffauflauf, zweckmäßigerweise an

einer Stelle zwischen Drucksortierer und dem Stoffauflauf. Die Polymerisate b) und c) werden vorzugsweise in Form verdünnter wäßriger Lösungen zudosiert. Aufgrund des verwendeten Hilfsstoffsystems kann die Papierproduktion in geschlossenen Wasserkreisläufen erfolgen. Man erhält Papier mit guter Bedruckbarkeit, das auch im Offset-Verfahren eine gute Bedruckbarkeit aufweist.

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile. Die Angaben in Prozent beziehen sich auf das Gewicht der Stoffe. Die Ladungsdichte und die Molekulargewichte (Lichtstreuung) wurden nach D. Horn, Polyethylenimine/Physicochemical Properties and Application (IUPAC) Polymeric Amines and Ammonium Salts, Pergamon Press Oxford and New York, 1980, Seite 333 bis 355 bestimmt.

Bestimmung der Entwässerungszeit: 1 l der zu prüfenden Faserstoffaufschlämmung wird jeweils in einem Schopper-Riegler-Testgerät entwässert. Die Zeit, die für verschiedene Auslaufvolumina ermittelt wird, wird als Kriterium für die Entwässerungsgeschwindigkeit der jeweils untersuchten Stoffsuspension gewertet. Die Entwässerungszeiten wurden in allen hier angegebenen Fällen nach dem Durchlauf von 150, 200 und 250 ml Wasser ermittelt.

Die Retention wurde geprüft, indem man jeweils den Feststoffgehalt in 250 ml eines Filtrats bestimmte, das durch Entwässern der zu prüfenden Faseraufschlämmung in einem Schopper-Riegler-Gerät erhalten wurde.

Folgende Einsatzstoffe wurden verwendet:

Polyelektrolyt 1 (Komponente b)

Hierbei handelte es sich um ein Polyamidoamin aus Adipinsäure und Diethylentriamin, das mit Ethylenimin getropft und mit einem Polyalkylenoxid, dessen endständige OH-Gruppen mit Epichlorhydrin umgesetzt sind, vernetzt ist. Ein derartiges Produkt ist aus Beispiel 1 der DE-PS 24 34 816 bekannt, es hat eine Ladungsdichte von 12,2 mVal/g (gemessen bei pH 4,5).

Hochmolekulares Polymerisat 1 (Komponente c):

Man verwendet ein Homopolymerisat des Acrylamids vom Molekulargewicht 3,5 Millionen.

Beispiel 1

In einem 20 l fassenden Gefäß wird eine Stoffsuspension aus thermomechanischem Stoff (TMP) mit einer Konzentration von 3,2 % hergestellt. Der pH-Wert der Stoffsuspension beträgt 5,7. Die so hergestellte Papierfasersuspension wird gerührt und mit einer 5 %igen wäßrigen Anschlammung eines handelsüblichen Natrium-Bentonits versetzt, so daß die Bentonitmenge, bezogen auf Papierstoff, 0,5 % beträgt. Nach dem Homogenisieren wird der Stoff auf eine Konzentration von 0,85 % durch Zugabe von Wasser verdünnt.

Im Versuch

a) werden von dieser Stoffmischung die Entwässerungszeiten sowie die Retention gemessen. Die dafür ermittelten Werte sind in Tabelle 1 angegeben.

b) Zu der gemäß a) erhaltenen Papierstoffsuspension gibt man, bezogen auf trockenen Papierstoff, 0,08 % des oben angegebenen Polyelektrolyten 1. Nach dem Durchmischen wird die Entwässerungszeit gemessen und die Retention bestimmt. Bei der visuellen Prüfung des Flockungszustandes konnte nur eine geringe Flockung festgestellt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

c) Zu der gemäß a) erhaltenen Stoffsuspension gibt man 0,02 % des oben angegebenen hochmolekularen Polymerisats 1, und bestimmt nach dem Durchmischen die Entwässerungszeit, die Retention und Flockung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben. Bemerkenswert ist hierbei vor allem, daß es zu einer starken Flockung kommt.

d) -Beispiel gemäß Erfindung

Zu 1 l der gemäß a) erhaltenen Bentonit-haltigen Stoffsuspension gibt man zunächst 0,08 % des Polyelektrolyten 1 und rührt die Mischung 1 Minute. Danach fügt man 0,02 % des hochmolekularen Polymerisats 1 zu, rührt die Mischung wiederum 1 Minute und prüft nach der oben angegebenen Vorschrift die Entwässerung und die Retention. Das System weist bemerkenswerterweise nur eine geringe Flockung auf.

Tabelle 1

5	nach dem Durch- lauf von ... ml	Entwässerungszeit [sec.] im Schopper-Riegler-Testgerät			
		(a)	(b)	(c)	(d)
	150	34	33	26	29
	200	70	70	57	52
10	250	122	122	85	93
<hr/>					
	Feststoffe mg/ 250 ml Siebwasser	138	135	81	78
15	<hr/>				
	Flockung	keine	gering	stark	gering
20	<hr/>				

Beispiel 2

25 Auf einer Papiermaschine wird füllstoff-freies Zeitungsdruckpapier in Offset-Qualität mit einem Flächengewicht von 52 g/m² aus 100 % gebleichtem TMP (thermomechanischem Stoff) hergestellt. Man geht dabei zunächst von einer Stoffkonzentration von 2,95 % aus und gibt dazu im kontinuierlichen Betrieb 0,7 % Natrium-Bentonit in Form einer 5 %igen wäßrigen Anschlammung zu. Dann verdünnt man den Papierstoff in der Mischpumpe mit Siebwasser auf eine Konzentration von 0,75 % und dosiert am Ausgang der Mischpumpe in die Leitung, bezogen auf trockenen Papierstoff, 0,05 % des oben angegebenen

30 Polyelektrolyten 1 und nach dem Durchmischen zwischen Drucksortierer und Stoffauflauf, 0,01 % des hochmolekularen Polymerisats 1. Nach Einstellung des Systemgleichgewichts ermittelt man die Werte für Stoffauflauf, Siebwasser und errechnet daraus die Werte für die First Pass Retention (FPR). Als weiteren Parameter ermittelt man die Maschinengeschwindigkeit und die Papierproduktion pro Zeiteinheit.

Die Konzentration des Stoffauflaufs beträgt 6,84 g/l, das Siebwasser enthält 2,32 g/l Feststoffe. Die First Pass Retention (FPR) liegt bei 66,1 %. Die Produktionsgeschwindigkeit beträgt 577 m/min. Pro Stunde erhält man 6,8 t Papier.

Vergleichsbeispiel 2

40 Das Beispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man den Polyelektrolyten 1 fortläßt. In diesem Fall flockt der Papierstoff derart stark, daß eine einwandfreie Blattbildung nicht gewährleistet ist. Die Formation und Oberflächenbeschaffenheit des Blattes ist für die gestellten Druckanforderungen unzureichend.

Vergleichsbeispiel 3

45 Das Beispiel 2 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man das hochmolekulare Polymerisat 1 fortläßt. In diesem Fall bekommt man zwar eine gute Formation, aber die Entwässerung des Papierstoffs ist - schlecht, so daß die Maschine nur mit geringerer Geschwindigkeit laufen kann.

Ansprüche

55 1. Verfahren zur Herstellung von Papier und Karton durch Entwässern eines Papierstoffs, der Bentonit und Polyelektrolyte enthält, auf einem Sieb, dadurch gekennzeichnet, daß man zu einer wäßrigen Pulpe, deren Stoffkonzentration 2,5 bis 5 Gew.% beträgt, jeweils bezogen auf trockenen Papierstoff,

a) 0,1 bis 2 Gew.% eines aktivierten Bentonits zusetzt, danach die Papierstoffkonzentration durch Verdünnen mit Wasser auf 0,3 bis 2 Gew.% einstellt,

b) 0,01 bis 0,1 Gew.% eines kationischen Polyelektrolyten mit einer Ladungsdichte von mindestens 4 mVal/g Polyelektrolyt (gemessen bei pH 4,5) zufügt, darin verteilt und nach der Durchmischung

5 c) 0,003 bis 0,03 Gew.% eines hochmolekularen Polymerisats auf Basis von Acrylamid oder Methacrylamid zudosiert, mit dem Papierstoff mischt und die so erhaltene Pulpe auf einem Sieb entwässert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente b) Polyethylenimine, wasserlösliche, Ethylenimin einkondensiert enthaltende vernetzte Kondensationsprodukte auf Basis von Polyamidoaminen, Polyamidoamine, Polyetheramine, Polyvinylamine, Polydiallylammoniumchlorid

10 und/oder zu mindestens 10 Mol.% hydrolisierte Poly-N-vinylformamide einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (c) Homopolymerisate des Acrylamid und Methacrylamids einsetzt, die ein mittleres Massen-Molekulargewicht von 1 000 000 bis 20 000 000 haben.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente c) Copolymerisate
15 aus Acrylamid und mindestens einem anionischen Monomeren aus der Gruppe der ethylenisch ungesättigten C₂-bis C₆-Carbonsäuren, Vinylsulfonsäure, Acrylamidopropansulfonsäuren und/oder deren Alkali-, Ammonium-bzw. Aminsalze einsetzt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente c) Copolymerisate
20 aus Acrylamid und mindestens einem kationischen Monomeren aus der Gruppe der Di-C₁-bis C₂-alkylamino-C₂-bis C₆-alkyl(meth)acrylate, Di-C₁-bis C₂-alkylamino-C₂-bis C₆-alkyl(meth)acrylamide, N-Vinylimidazole, N-Vinylpyridine und N-Vinylimidazoline gegebenenfalls in quaternisierter Form oder als Salze sowie Diallyldi-C₁-bis C₂-alkylammoniumhalogenide einsetzt.

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 86 11 5915

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X, Y	ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY, Band 51, Nr. 11, Mai 1981, Seite 1161, Zusammenfassung Nr. 10862(T), Appleton, Wisconsin, US; M. DAMHAUG et al.: "Soluble organic material causes retention problems in newsprint production", & NORSE SKOGIND. 34, NO. 12: 299-300, 272 (DEC. 1980)	1, 2, 4	D 21 D 3/00
Y	--- TAPPI, Band 56, Nr. 3, März 1973, Seiten 83-86, Atlanta, GA, US; K.W. BRITT: "Retention of additives during sheet formation" * Seiten 85-86 *	1	
Y	--- US-A-3 021 257 (W.H. STAUFFENBERG) * Insgesamt, insbesondere Beispiel 3 *	1, 4	
D, A	--- DE-A-2 262 906 (SANDOZ AG)		
D, A	--- US-A-3 052 595 (D.J. PYE)		
	--- -/-		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 12-02-1987	
		Prüfer NESTBY K.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
O : nichtschriftliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			Seite 2														
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)														
D, A	EP-A-0 017 353 (ALLIED COLLOIDS LTD) -----																
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)														
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 12-02-1987	Prüfer NESTBY K.														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</td><td>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : nichtschriftliche Offenbarung</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td></td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : nichtschriftliche Offenbarung	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : nichtschriftliche Offenbarung	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																
P : Zwischenliteratur																	
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																	

THIS PAGE BLANK (USPTO) .

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)